

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2004029437
PUBLICATION DATE : 29-01-04

APPLICATION DATE : 26-06-02
APPLICATION NUMBER : 2002186416

APPLICANT : TORAY IND INC;

INVENTOR : NIO HIROYUKI;

INT.CL. : G03F 7/039 C08F212/14 C08F220/16 C08F220/28 C08F220/30 H01L 21/027

TITLE : POSITIVE RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive radiation-sensitive composition having high sensitivity, high resolution, good adhesion to a substrate, and a good affinity for an alkali developing solution.

SOLUTION: The positive radiation-sensitive composition comprises (a) a polymer containing a structural unit which becomes alkali-soluble by the action of an acid, a structural unit having a lactone skeleton and a structural unit having a phenolic hydroxyl group, and (b) an acid generator which generates an acid upon irradiation with a radiation.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-29437

(P2004-29437A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl.⁷

G03F 7/039
C08F 212/14
C08F 220/16
C08F 220/28
C08F 220/30

F I

G03F 7/039 601
C08F 212/14
C08F 220/16
C08F 220/28
C08F 220/30

テーマコード (参考)

2H025
4J100

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-186416 (P2002-186416)
(22) 出願日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 妹尾 将秀
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 田村 一貴
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 仁王 宏之
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】 高感度と高解像度の特性を併せ持ち、さらに基板との密着性、およびアルカリ現像液との親和性の良いポジ型感放射線性組成物を得る。

【解決手段】 (a) 酸の作用によりアルカリ可溶性となる構造単位、ラクトン骨格を有する構造単位、およびフェノール性水酸基を有する構造単位の全てを含有する重合体、および (b) 放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有するポジ型感放射線性組成物。

【選択図】 なし

【請求項1】

【請求項2】

【化1】



【請求項3】

【412】

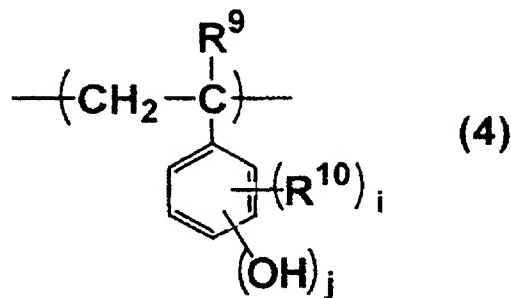


【請求項4】

BNSDOCID: <JP 2004029437A__I_>

$$\begin{array}{c} \text{R}^7 \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{---C})\text{---} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{---O---Y---} \begin{array}{c} (\text{R}^8)_h \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ (\text{OH})_k \end{array} \quad (3)$$

【化4】



【請求項5】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

【0002】

【従来の技術】

【0003】

近年、このような光源に対応し、高感度と高解像度の特性を併せ持つ公知のレジスト材料として、化学増幅型レジストが盛んに検討されている。化学増幅型レジストは光酸発生剤の作用によって露光部に酸が発生し、この酸の触媒作用によって露光部の溶解性が変化する機構を持つレジストである。このような化学増幅型レジストとして、 α -ブチル基、 α -ブトキシカルボニル基、アセタール基などで、アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ親和性基を保護したポリマーから成るレジストが知られている。

【0004】

また、パターンの微細化に伴って、現像時にパターンの倒れや剥がれが生じやすくなる。このため、上記ポリマーにアルコール性水酸基、フェノール性水酸基、ラクトン骨格などを有する構造を導入して、基板との密着性を向上させるといった検討がなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、いずれのレジスト材料においても、感度と解像度は相反する関係にあり、微細なパターン加工を行うための解像度を得るには、感度が十分ではないなどの欠点があった。また、ポリマーへのラクトン骨格の導入は基板との密着性を向上させたが、アルカリ現像液との親和性が十分ではなく、現像時に現像液をはじくという問題を生じた。

【0006】

本発明の目的は、高感度と高解像度の特性を併せ持ち、さらに基板との密着性、およびアルカリ現像液との親和性の良いポジ型感放射線性組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、(a)酸の作用によりアルカリ可溶性となる構造単位、ラクトン骨格を有する構造単位、およびフェノール性水酸基を有する構造単位の全てを含有する重合体、および(b)放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】

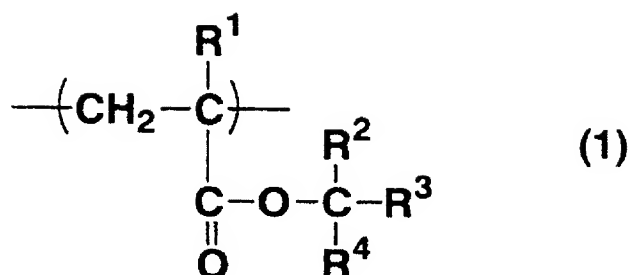
本発明のポジ型感放射線性組成物は、(a)酸の作用によりアルカリ可溶性となる構造単位、ラクトン骨格を有する構造単位、およびフェノール性水酸基を有する構造単位の全てを含有する重合体を含有する。重合体がラクトン骨格を有する構造単位を含有することで、基板との密着性が向上し、現像時に微細パターンの倒れや剥がれが生じず、解像度が向上する。さらに、重合体がフェノール性水酸基を有する構造単位を含有することで、アルカリ現像液との親和性が向上し、現像が効率よく起こり高感度化する。

【0009】

まず、(a)の重合体に含まれる酸の作用によりアルカリ可溶性となる構造単位とは、カルボン酸やフェノール性水酸基などのアルカリ親和性基の保護基が酸の作用によって触媒的に脱離されてアルカリ可溶性となり、現像液に溶解するような構造単位を言う。酸の作用によりアルカリ可溶性となる構造単位に特に制限はないが、好ましくは一般式(1)で表される構造単位が挙げられる。

【0010】

【化5】



式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン元素、またはシアノ基のいずれかを表す。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、または炭素数7～16のアラルキル基のいずれかを表す。ただし、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のうち少なくとも1つはアリール基、またはアラルキル基である。また、上記に挙げられたアルキル基、アリール基、アラルキル基はいずれも無置換、置換のどちらでもよく、目的とする組成物の特性に応じて選択できる。

【0011】

一般式(1)の R^1 で表されるアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。一般式(1)の R^1 で表されるハロゲン元素は、好ましくはヨウ素、臭素、塩素、フッ素が挙げられる。

【0012】

一般式(1)の $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ で表されるアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。一般式(1)の $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ で表されるアリール基は、好ましくはフェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、 t -ブトキシカルボニルオキシフェニル基、テトラヒドロピラニルオキシフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。一般式(1)の $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ で表されるアラルキル基は、好ましくはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0013】

一般式(1)で表される構造単位を含有する重合体を得るためのモノマーの具体例としては、1-メチル-1-フェニルエチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-フェニルエチル- α -トリフルオロメチルアクリレート、1-メチル-1-フェニルエチル- α -クロロアクリレート、1-メチル-1-フェニルエチル- α -ブromoアクリレート、1-メチル-1-フェニルエチル- α -シアノアクリレート、1-メチル-1-(p -メチル)フェニルエチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-(p -クロロ)フェニルエチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-(p -メトキシ)フェニルエチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-(p -ヒドロキシ)フェニルエチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-(p -テトラヒドロピラニルオキシ)フェニルエチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-ナフチルエチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-フェニルプロピル(メタ)アクリレート、1-トリフルオロメチル-1-フェニルエチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-2-フェニルエチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-2-フェニルエチル- α -ブromoアクリレート、1, 1-ジフェニルエチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジフェニルエチル- α -クロロアクリレート、1, 1-ジフェニルエチル- α -シアノアクリレート、1-フェニル-1-(p -メチル)フェニル(メタ)アクリレート、1-(フェニルメチル)-1-フェニルエチル(メタ)アクリレート、トリフェニルメチル(メタ)アクリレート、1, 1, 2-トリフェニルエチル(メタ)アクリレート、1-(t -ブトキシカルボニルメチル)-1-フェニルエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0014】

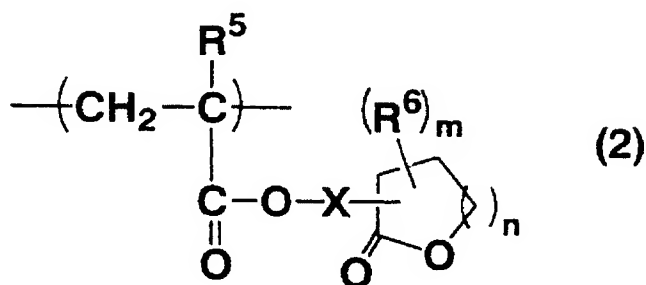
一般式(1)で代表される酸の作用によりアルカリ可溶性となる構造単位が、(a)の重合体中に占める共重合比率は特に限定されるものではないが、10モル%～80モル%が好ましく、より好ましくは20モル%～70モル%である。

【0015】

また、(a)の重合体はラクトン骨格を有する構造単位を含有する。ラクトン骨格を有する構造単位に特に制限はないが、好ましくは一般式(2)で表される構造単位が挙げられる。

【0016】

【化6】



式中、R⁵は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン元素、またはシアノ基のいずれかを表す。R⁶は炭素数1～4のアルキル基を表し、mは0～11を表す。なお、mが2以上の場合、複数のR⁶はそれぞれ同じでも異なってもよい。nは0～4を表す。Xは単結合、または炭素数1～4のアルキレン基を表す。また、上記に挙げられたアルキル基、アルキレン基はいずれも無置換、置換のどちらでもよく、目的とする組成物の特性に応じて選択できる。

【0017】

一般式(2)のR⁵で表されるアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、トリフルオロメチル基が挙げられる。一般式(2)のR⁵で表されるハロゲン元素は、好ましくはヨウ素、臭素、塩素、フッ素が挙げられる。

【0018】

一般式(2)のR⁶で表されるアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、トリフルオロメチル基が挙げられる。

【0019】

一般式(2)のXで表されるアルキレン基は、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

【0020】

一般式(2)で表される構造単位を含有する重合体を得るためのモノマーの具体例としては、α-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-α-メチル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-α-エチル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-β-ジメチル-γ-ブチロラクトン、β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、β-(メタ)アクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチル-γ-ブチロラクトン、α-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチル)エチル-γ-ブチロラクトン、β-(メタ)アクリロイルオキシ-δ-バレロラクトン、β-(メタ)アクリロイルオキシ-β-メチル-δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0021】

一般式(2)で代表されるラクトン骨格を有する構造単位が、重合体中に占める共重合比

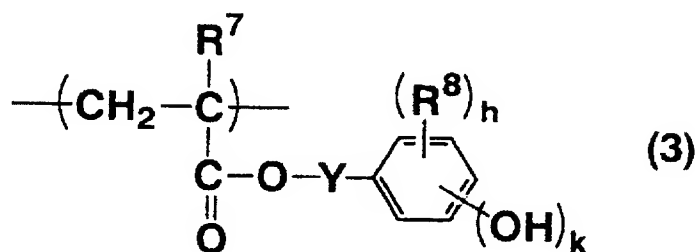
率は特に限定されるものではないが、20モル%～70モル%が好ましく、より好ましくは30モル%～60モル%である。

【0022】

さらに、(a)の重合体はフェノール性水酸基を有する構造単位を含有する。フェノール性水酸基を有する構造単位に特に制限はないが、好ましくは一般式(3)で表される構造単位が挙げられる。

【0023】

【化7】



式中、R⁷は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン元素、またはシアノ基のいずれかを表す。R⁸は炭素数1～4のアルキル基を表し、hは0～4を表す。なお、hが2以上の場合、複数のR⁸はそれぞれ同じでも異なってもよい。kは1～5を表す。ただし、h+kは1～5である。Yは単結合、または炭素数1～4のアルキレン基を表す。また、上記に挙げられたアルキル基、アルキレン基はいずれも無置換、置換のどちらでもよく、目的とする組成物の特性に応じて選択できる。

【0024】

一般式(3)のR⁷で表されるアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。一般式(3)のR⁷で表されるハロゲン元素は、好ましくはヨウ素、臭素、塩素、フッ素が挙げられる。

【0025】

一般式(3)のR⁸で表されるアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0026】

一般式(3)のYで表されるアルキレン基は、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

【0027】

一般式(3)で表される構造単位を含有する重合体を得るためのモノマーの具体例としては、p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、m-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、(p-ヒドロキシフェニル)メチル(メタ)アクリレート、(p-ヒドロキシフェニル)メチル-α-クロロアクリレート、(m-ヒドロキシフェニル)メチル(メタ)アクリレート、2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(m-ヒドロキシフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3,5-ジヒドロキシフェニル)エチル(メタ)アクリレート、2-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル(メタ)アクリレート、1-(p-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル(メタ)アクリレート、1-(m-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル(メタ)アクリレート、1-(3,5-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

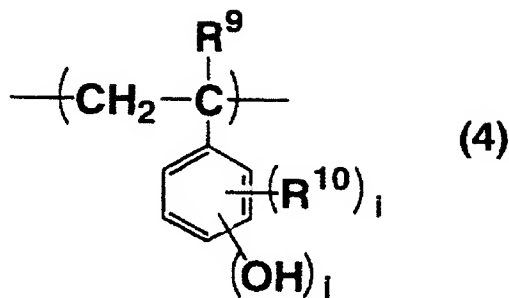
【0028】

また、(a)の重合体が含有するフェノール性水酸基を有する構造単位として、一般式(

4) で表される構造単位も好ましく用いられる。

【0029】

【化8】



式中、 R^9 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン元素、またはシアノ基のいずれかを表す。 R^{10} は炭素数1～4のアルキル基を表し、 i は0～4を表す。なお、 i が2以上の場合、複数の R^{10} はそれぞれ同じでも異なってもよい。 j は1～5を表す。ただし、 $i + j$ は1～5である。また、上記に挙げられたアルキル基は無置換、置換のどちらでもよく、目的とする組成物の特性に応じて選択できる。

【0030】

一般式(4)の R^9 で表されるアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。一般式(4)の R^9 で表されるハロゲン元素は、好ましくはヨウ素、臭素、塩素、フッ素が挙げられる。

【0031】

一般式(4)の R^{10} で表されるアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0032】

一般式(4)で表される構造単位を含有する重合体を得るためのモノマーの具体例としては、 p -ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシスチレン、3,4-ジヒドロキシスチレン、3,5-ジヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン、 p -ヒドロキシ- α -メチルスチレン、 m -ヒドロキシ- α -メチルスチレン、3,4-ジヒドロキシ- α -メチルスチレン、3,5-ジヒドロキシ- α -メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチル- α -メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル- α -メチルスチレン、 p -ヒドロキシ- α -クロロスチレン、 p -ヒドロキシ- α -ブロモスチレン、 p -ヒドロキシ- α -シアノスチレン等が挙げられる。

【0033】

一般式(3)で表されるフェノール性水酸基を有する構造単位、一般式(4)で表されるフェノール性水酸基を有する構造単位を共に含有することも好ましい。

【0034】

一般式(3)、一般式(4)で表されるフェノール性水酸基を有する構造単位が、(a)の重合体中に占める共重合比率は特に限定されるものではないが、1モル%～40モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～30モル%である。

【0035】

本発明において(a)の重合体は、酸の作用によりアルカリ可溶性となる構造単位、ラクトン骨格を有する構造単位、およびフェノール性水酸基を有する構造単位のみを含む重合体であってもよいが、化学増幅型レジストとしての特性を損なわない限り、他のモノマー単位を含んでいてもよい。

【0036】

他のモノマー単位としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-(メタ)アクリロイルピペリジン、 α -クロロアクリル酸メチル、 α -クロロアクリル酸エチル、 α -クロロアクリル酸t-ブチル、 α -シアノアクリル酸メチル、 α -シアノアクリル酸エチル、 α -シアノアクリル酸t-ブチル、スチレン、p-アセトキシスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-アセトキシスチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビニルアニリン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等が挙げられる。

【0037】

(a)の重合体は、上記のようなモノマーを、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルなどのラジカル重合開始剤で重合させることによって得ることができる。また、分子量を制御するために、t-ブチルカチオンなどの連鎖移動剤を添加して重合を行ってもよい。

【0038】

(a)の重合体の重量平均分子量(Mw)は、GPCで測定されるポリスチレン換算で3000~100000、好ましくは4000~50000である。Mwが前記範囲より小さいと被膜性が悪くなり、また前記範囲より大きいと現像液への溶解性が悪くなる傾向がある。

【0039】

本発明のポジ型感放射線性組成物には、上記した(a)の重合体および(b)の放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤が含まれる。酸発生剤の具体例としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物等が挙げられる。

【0040】

オニウム塩の具体例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オキソニウム塩等が挙げられる。好ましいオニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等が挙げられる。

【0041】

ハロゲン含有化合物の具体例としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物等が挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物としては、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0042】

ジアゾケトン化合物の具体例としては、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等が挙げられる。好ましいジアゾケトン化合物は、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と2, 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとのエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンとのエステル等が挙げられる。

【0043】

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジ

アゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トリルスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0044】

スルホン化合物の具体例としては、 β -ケートスルホン化合物、 β -スルホニルスルホン化合物等が挙げられる。好ましいスルホン化合物としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等が挙げられる。

【0045】

スルホン酸エステル化合物の具体例としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等が挙げられる。好ましいスルホン酸エステル化合物としては、ベンゾイントシレート、ビロガロールトリメシレート、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等が挙げられる。

【0046】

スルホニイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]

]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド等が挙げられる。

【0047】

これらの酸発生剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。酸発生剤の添加量は通例(a)の重合体に対して0.01~50重量%であり、より好ましくは0.5~30重量%である。0.01重量%より少ないとパターン形成が不可能となり、50重量%より多いと現像液との親和性が低下し、現像不良などが発生する傾向がある。

【0048】

本発明のポジ型感放射線性組成物には必要に応じて、アミン化合物などの酸拡散抑制剤、アルカリ可溶性樹脂等の溶解促進剤、溶解抑止剤、界面活性剤、増感剤、安定剤、消泡剤等の添加剤を加えることもできる。

【0049】

本発明のポジ型感放射線性組成物は上記の成分を溶媒に溶解することにより得られる。溶媒の使用量としては特に限定されないが、固形分が5~30重量%となるように調整するとよい。好ましく用いられる溶媒としては酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、安息香酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、 β -イソブチル酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエステル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソールなどのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、メチル-n-アミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒から選ばれる溶媒、またはこれらの複合溶媒等が挙げられる。

【0050】

本発明のポジ型感放射線性組成物は被加工基板上に塗布後、プリベークを行い、通例、0.2 μ m~2 μ mの膜厚の薄膜にして使用される。この薄膜に、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線等の放射線を用いてパターン露光し、露光後ベーク、現像を行うことによって微細パターンを得ることができる。特に電子線、X線を用いたパターン露光の場合に効果が大きく、さらに電子線を用いた場合がより効果が顕著となる。

【0051】

上記本発明のポジ型感放射線性組成物を用いて形成したパターンの現像は、公知の現像液を用いて行うことができる。具体例としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩等の無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の4級アンモニウムを1種あるいは2種以上含む水溶液等が挙げられる。

【0052】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、得られたポリマーの重量平均分子量(Mw)は、GPCを用いてポリスチレン換算で求めたものである。

【0053】

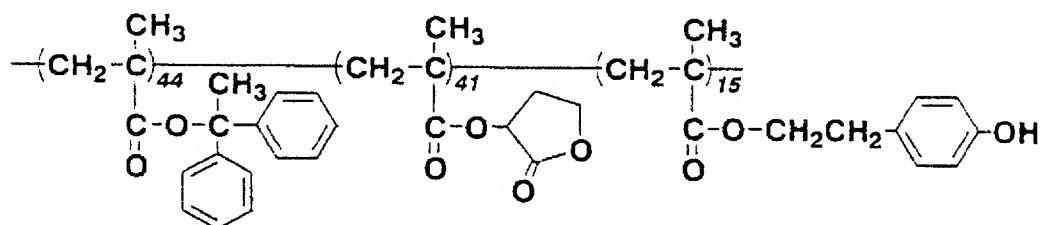
合成例1

フラスコに窒素雰囲気下で、モノマーとして1,1-ジフェニルエチルメタクリレート(

45mmol)と α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン(40mmol)と2-(p-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート(15mmol)を仕込み、重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル(5mmol)、連鎖移動剤としてトドデカンチオール(20mmol)、溶媒として1,4-ジオキサン(100ml)を添加し、70℃で10時間加熱攪拌して重合を行った。得られた重合溶液を多量のメタノールに攪拌しながら滴下し、ポリマーを沈殿させた。得られた沈殿物を分別し、減圧下で10時間乾燥し、下記化学式で表されるポリマー(Mw=11000)

【0054】

【化9】



を得た。

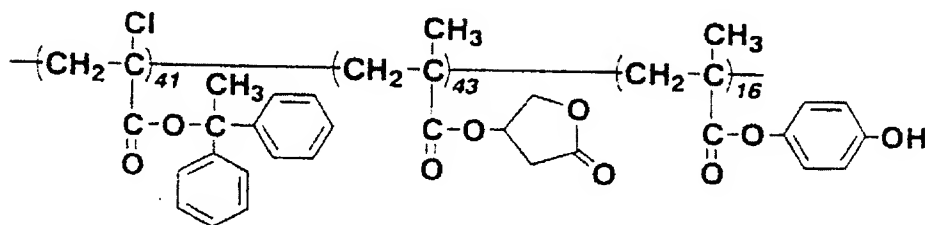
【0055】

合成例2

モノマーの仕込みを1,1-ジフェニルエチル- α -クロロアクリレート(45mmol)と β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン(40mmol)とp-ヒドロキシフェニルメタクリレート(15mmol)に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー(Mw=9500)

【0056】

【化10】



を得た。

【0057】

合成例3

モノマーの仕込みを1,1-ジフェニルエチル- α -シアノアクリレート(45mmol)と α -(1-アクリロイルオキシ-1-メチル)エチル- γ -ブチロラクトン(40mmol)と1-(3,5-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチルメタクリレート(15mmol)に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー(Mw=10000)

【0058】

【化11】



合成例4

モノマーの仕込みを 1-（フェニルメチル）-1-フェニルエチルアクリレート（45mmφ1）とβ-メタクリロイルオキシル-δ-バレロラクトン（40mmφ1）とp-ヒドロキシスチレン（15mmφ1）に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー（Mw=7500）

【化1 2】



合成例 5

モノマーの仕込みを1、1-ジフェニルエチルメタクリレート(45mmol)と α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン(40mmol)と2-(p-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート(10mmol)とp-ヒドロキシ- α -メチルスチレン(5mmol)に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー($M_w=7500$)

【化13】

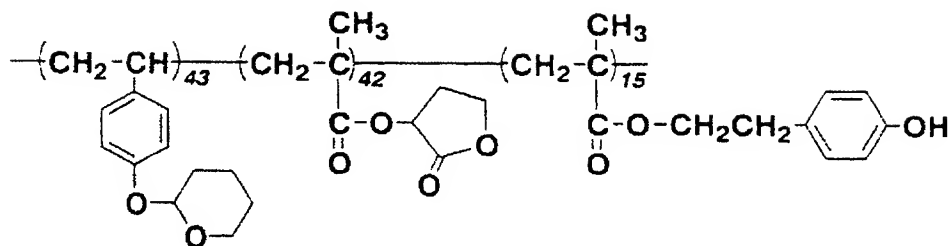


合成例 6

モノマーの仕込みをp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン（45mmol）と α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（40mmol）と2-（p-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート（15mmol）に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー（ $M_w=9000$ ）

【0064】

【化14】



を得た。

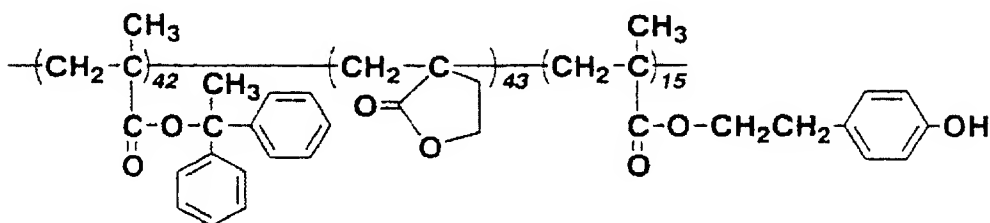
【0065】

合成例7

モノマーの仕込みを1, 1-ジフェニルエチルメタクリレート(45mmol)と α -メチレン- γ -ブチロラクトン(40mmol)と2-(p-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート(15mmol)に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー(Mw=8500)

【0066】

【化15】



を得た。

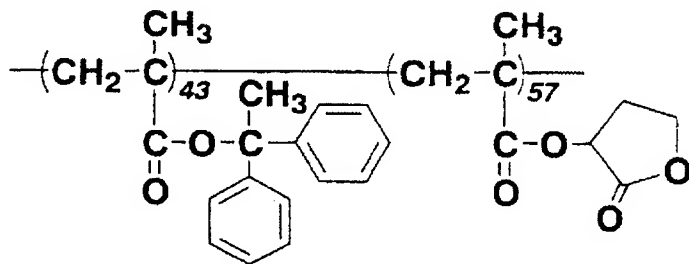
【0067】

合成比較例1

モノマーの仕込みを1, 1-ジフェニルエチルメタクリレート(45mmol)と α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン(55mmol)に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー(Mw=12000)

【0068】

【化16】



を得た。

【0069】

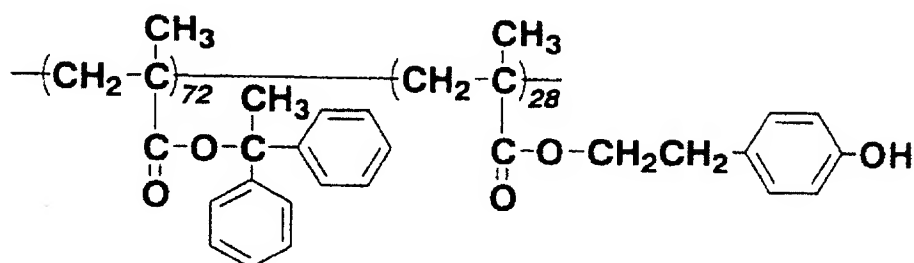
合成比較例2

モノマーの仕込みを1, 1-ジフェニルエチルメタクリレート(70mmol)と2-(

p-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート(30mmφ1)に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー(Mw=6000)

【0070】

【化17】



を得た。

【0071】

実施例1～8および比較例1～3

合成例1～7および合成比較例1～2で得られた各ポリマー(10g)に、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート(1.5g)、酸拡散抑制剤としてトリエチルアミン(0.01g)、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(103.5g)を加えて均一溶液とした後、孔径0.1μmのフィルターで濾過し、レジスト組成物をそれぞれ調製した。

【0072】

得られた各レジスト組成物をHMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートした後、ホットプレートを用いて130℃で1分間プリベークし、膜厚0.4μmのレジスト膜を形成した。これら各レジスト膜を電子線露光装置(加速電圧20kV)、もしくはKrFエキシマレーザーステッパを用いてパターン状に露光を行った後、ホットプレートを用いて90℃で2分間露光後ベークし、2.38wt%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で1分間現像を行った。

【0073】

得られたレジストパターンの評価結果を表1に示す。実施例8と比較例3はKrFエキシマレーザーステッパで露光した。それ以外は電子線露光装置(加速電圧20kV)で露光した。なお、表中の評価は以下の方法を用いて行った。

【0074】

(1) 露光量、解像度

解像したレジストパターンの最小寸法(μm)を解像度とし、その時の放射線露光量を露光量として記載した。

【0075】

(2) パターン形状

解像したレジストパターンを電子顕微鏡で観察し、パターン形状が矩形ならば「良好」、T-トップならば「T-トップ」とした。

【0076】

(3) パターンの剥がれ

0.20μmのパターンの剥がれの有無によって判断した。

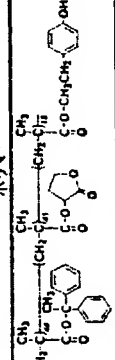
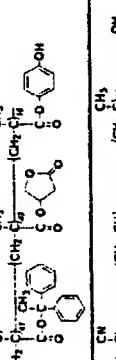
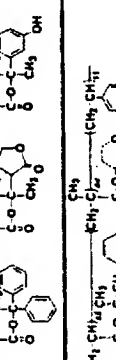
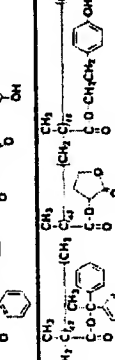
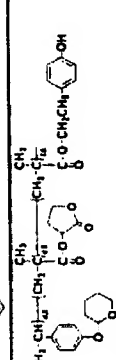
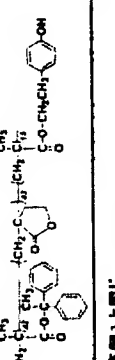
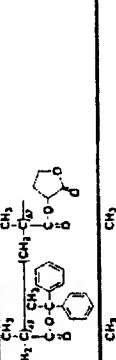
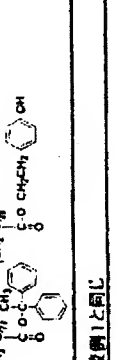

【0077】

(4) 現像液のはじき

現像終了後、現像液からレジスト基板を引き上げた時の現像液のはじきの有無によって判断した。

【0078】

【表1】

| 表1 | ポリマー | Mw | 露光量 | 解像度 | パターン形状 | パターンの制がれ | 現像液のはじき |
|------|---|-------|------------------------|---------|--------|----------|---------|
| 実施例1 |  | 11000 | 1.6 μC/cm ² | 0.10 μm | 良好 | 無し | 無し |
| 実施例2 |  | 9500 | 1.5 μC/cm ² | 0.12 μm | 良好 | 無し | 無し |
| 実施例3 |  | 10000 | 1.3 μC/cm ² | 0.13 μm | 良好 | 無し | 無し |
| 実施例4 |  | 7500 | 1.5 μC/cm ² | 0.11 μm | 良好 | 無し | 無し |
| 実施例5 |  | 7500 | 1.5 μC/cm ² | 0.10 μm | 良好 | 無し | 無し |
| 実施例6 |  | 9000 | 2.5 μC/cm ² | 0.13 μm | 良好 | 無し | 無し |
| 実施例7 |  | 8500 | 1.9 μC/cm ² | 0.15 μm | 良好 | 無し | 無し |
| 実施例8 | 実施例1と同じ | 11000 | 15mJ/cm ² | 0.20 μm | 良好 | 無し | 無し |
| 比較例1 |  | 12000 | 2.0 μC/cm ² | 0.15 μm | 良好 | 無し | 有り |
| 比較例2 |  | 6000 | 1.1 μC/cm ² | 0.25 μm | T-トップ | 有り | 無し |
| 比較例3 | 比較例1と同じ | 12000 | 20mJ/cm ² | 0.25 μm | 良好 | 無し | 有り |

【0079】

【発明の効果】

本発明のポジ型感光放射線組成物は、上述のように特定の3種類の構造単位を含有する重合体、および放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を用いることによって、高感度と高解像度の特性を併せ持ち、さらに基板との密着性、およびアルカリ現像液との親和性の良い組成物を得ることが可能となった。

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA14 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB08 CB14 CB41 CB45 FA17
4J100 AB07R AL08P AL08Q AL08R BA03P BA03R BA05P BA11Q BA40P BA40R
BB01P BB01R BB03P BB03R BE10P BC43P BC43R BC49Q BC53Q CA05
DA01 FA03 FA04 FA18 JA38